

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18119 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 69/00, C08K 5/5353, 5/5357 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08162 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2000 (22.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 41 823.3 2. September 1999 (02.09.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ZOBEL, Michael [DE/DE]; Linnicher Strasse 10, D-40547 Düsseldorf (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). DERR, Torsten [DE/DE]; Johann-Hendel-Strasse 15, D-41542 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE BLENDS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-BLENDS

(57) Abstract: The invention relates to moulding materials which are provided with phosphonatamines and which are based on polycarbonate and graft polymers selected from the following group: silicone, EP(D)M and acrylate rubbers; as a graft basis. The inventive moulding materials have an excellent flame resistance and very good mechanical properties such as resistance to stress cracking or flowability or processability.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen ausgetüstete Formmassen auf Basis Polycarbonat und Pfropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Spannungsrissbeständigkeit oder Fließfähigkeit bzw. Verarbeitbarkeit aufweisen.

WO 01/18119 A1



.

.

.

.

— —

Flammwidrige Polycarb nat-Blends

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen ausgerüstete Blends auf Basis Polycarbonat und Pfropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Spannungsrissbeständigkeit oder Fließfähigkeit bei hoher Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

US-P 4 073 767 und 5 844 028 beschreiben cyclische Phosphorverbindungen einschließlich Phosphorinan-Ringe als geeignete Flammenschutzmittel für Polyurethane, Polycarbonate, Polyester und Polyamide. In US-P 4 397 750 werden bestimmte cyclische Phosphonatester als effiziente Flammenschutzmittel für Polypropylen und andere Polyolefine beschrieben. In US-P 5 276 066 und US-P 5 844 028 werden bestimmte (1,3,2-Dioxaphosphorinanmethan)-Amine beschrieben, die geeignete Flammenschutzmittel für Polyurethane, Polyester, Styrolpolymere, PVC, PVAc oder Polycarbonat darstellen.

US-P 3 505 431, FR-P 1 371 139, US-P 3 711 577, US-P 4 054 544 beschreiben acyclische Trisphosphonatamine, die z.T. halogeniert sind.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten beschrieben, die mit monomeren und/oder oligomeren Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden können.

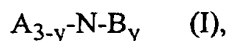
In EP-A 0 363 608 werden flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Für manche Anwendungen, wie beispielsweise Formteile im Innern von Gehäuseteilen, ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrisssbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat-Blends mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Spannungsrisssstabilität, Verarbeitbarkeit und Fließfähigkeit. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern usw. gefordert.

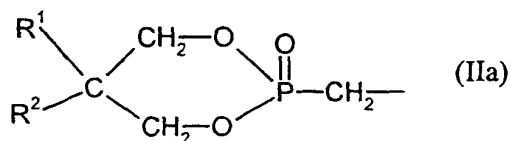
Es wurde nun gefunden, dass Blends auf Basis Polycarbonat und Pfropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke, die Phosphonatamine enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Blends enthaltend Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat, mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuk als Pfropfgrundlage, und 0,1 bis 30 Gew.-Teile (bezogen auf die Gesamtmischung) Phosphonatamin der Formel (I)

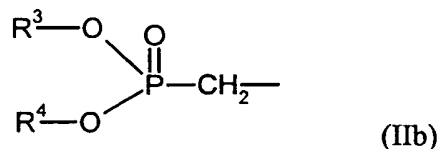


in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



oder (IIb)



5

steht,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, stehen,

10

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl stehen oder

R^3 und R^4 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkylen stehen,

15

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl steht.

20

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise thermoplastische Formmassen (Blends) enthaltend

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

25

B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines kautschukelaktischen Pfropfpolymerisats, ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuken als Pfropfgrundlage,

5 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

10 D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile Phosphonatamin der Formel (I)



in welcher

15 A, B und y die oben angegebene Bedeutung haben, und

E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

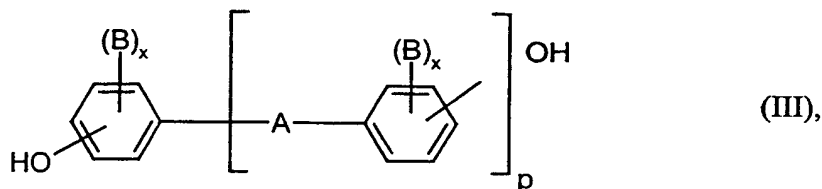
20 wobei die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten 100 ergibt.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-
 5 carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Pub-
 lishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-
 OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer
 Polyester-
 10 carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 15 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-
 lweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
 20 Polyester-
 carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)

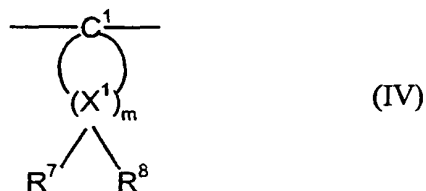


wobei

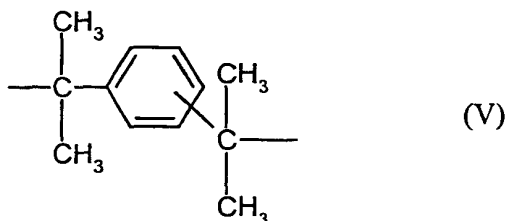
25

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalky-
 liden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische
 gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



5



B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

10

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

15 R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

20 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-

(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

- 5 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten
- 10 Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

- 15 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

- 20 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrécher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-
- 25 Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbréchern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

5 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

10

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen
15 eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

20

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

25

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

30

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

5 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

10 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

15 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

20 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 25 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-

30

hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den
5 Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt
10 bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-
15 carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können
20 allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere kautschukelastische
25 Pffropfpolymerisate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken als Pffropfgrundlage.

Die Komponente B umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Pffropfpolymerisate von
30 B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

5 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20, insbesondere 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken.

10 Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

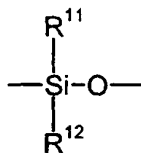
15 B.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20 B.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 40 bis 20 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

30 Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Erfindungsgemäß geeignete Silikonkautschuke B.2 bestehen überwiegend aus Struktureinheiten



5 wobei

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sein können, und $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryl}$ bedeuten.

10 Bevorzugte Silikonkautschuke B.2 sind teilchenförmig mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 0,09 bis 1 μm , vorzugsweise 0,09 bis 0,4 μm und einem Gelgehalt von mehr als 70 Gew.-%, insbesondere 73 bis 98 Gew.-% und sind erhältlich aus

- 15
- 1) Dihalogenorganosilanen
 - 2) 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf 1), Trihalogensilanen und
 - 3) 0 bis 3 Mol-%, bezogen auf 1), Tetrahalogensilanen und
 - 4) 0 bis 0,5 Mol-%, bezogen auf 1), Halogentriorganosilanen,

20 wobei die organischen Reste in den Verbindungen 1), 2), 4)

α) $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ oder Cyclohexyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,

β) $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryl}$, vorzugsweise Phenyl,

25

γ) $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, vorzugsweise Vinyl oder Allyl,

δ) Mercapto- $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkyl}$, vorzugsweise Mercaptopropyl

sind, mit der Maßgabe, dass die Summe ($\gamma + \delta$) 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf alle organischen Reste der Verbindungen 1), 2) und 4) ist, und das Molverhältnis $\gamma:\delta = 3:1$ bis $1:3$, vorzugsweise $2:1$ bis $1:2$.

- 5 Bevorzugte Silikonkautschuke B.2 enthalten als organische Reste mindestens 80 Mol-% Methylgruppen. Endgruppe ist im allgemeinen eine Diorganyl-hydroxyl-siloxy-Einheit, vorzugsweise eine Dimethylhydroxysiloxy-Einheit.

10 Für die Herstellung der Silikonkautschuke B.2 bevorzugte Silane 1) bis 4) enthalten als Halogensubstituenten Chlor.

15 "Erhältlich" bedeutet, dass der Silikonkautschuk B.2 nicht unbedingt aus den Halogenverbindungen 1) bis 4) hergestellt werden muss. Es sollen auch Silikonkautschuke B.2 gleicher Struktur, die aus Silanen mit anderen hydrolysierbaren Gruppen, wie z.B. C_1 - C_6 -Alkoxygruppen, oder aus cyclischen Suloxanoligomeren hergestellt worden sind, umfasst werden.

20 Als eine besonders bevorzugte Komponente B.2 werden Silikonpfropfkautschuke genannt. Diese können beispielsweise nach einem dreistufigen Verfahren hergestellt werden.

25 In der ersten Stufe werden Monomere wie Dimethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan oder Dichlorsilane mit anderen Substituenten zu den durch Destillation einfach zu reinigenden cyclischen Oligomeren (Octamethylcyclotetrasiloxan oder Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxan) umgesetzt (vgl. Chemie in unserer Zeit 4 (1987), 121-127).

30 In der zweiten Stufe werden aus diesen cyclischen Oligomeren unter Zugabe von Mercaptopropylmethyldimethoxysilan durch ringöffnende kationische Polymerisation die vernetzten Silikonkautschuke erhalten.

In der dritten Stufe werden die erhaltenen Silikonkautschuke, die über pfropfaktive Vinyl- und Mercaptogruppen verfügen, mit Vinylmonomeren (oder Gemischen) radikalisch pfropfpolymerisiert.

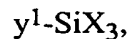
- 5 Vorzugsweise werden in der zweiten Stufe Mischungen aus cyclischen Siloxan-oligomeren wie Octamethylcyclotetrasiloxan und Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan in Emulsion ringöffnend kationisch polymerisiert. Die Silikonkautschuke fallen teilchenförmig als Emulsion an.
- 10 Besonders bevorzugt arbeitet man gemäß GB-PS 1 024 014, mit Alkylbenzolsulfonsäuren, die sowohl katalytisch als auch als Emulgator wirksam sind. Nach der Polymerisation wird die Säure neutralisiert. Anstelle von Alkylbenzolsulfonsäuren können auch n-Alkylsulfonsäuren eingesetzt werden. Es ist auch möglich, neben der Sulfonsäure auch zusätzlich Co-Emulgatoren einzusetzen.
- 15 Co-Emulgatoren können nichtionisch oder anionisch sein. Als anionische Co-Emulgatoren kommen insbesondere Salze der n-Alkyl- oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Frage. Nichtionische Co-Emulgatoren sind Polyoxyethylenderivate von Fettalkoholen und Fettsäuren. Beispiele sind POE (3)-Laurylalkohol, POE
- 20 (20)-Oleylalkohol, POE (7)-Nonylalkohol oder POE (10)-Stearat. (Die Schreibweise POE (Zahl).....alkohol bedeutet, dass an ein Molekülalkohol so viele Einheiten Ethylenoxid addiert worden sind, wie der Zahl entsprechen. POE steht für Polyethylenoxid. Die Zahl ist ein Mittelwert.)
- 25 Die vernetzungs- und pfropfaktiven Gruppen (Vinyl- und Mercaptogruppen, vgl. organische Reste γ und δ) können in den Silikonkautschuk durch Verwendung entsprechender Siloxanoligomere eingefügt werden. Solche sind z.B. Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan, oder γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysiloxan oder dessen Hydrolysat.

Sie werden dem Hauptoligomer, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan, in der zweiten Stufe in den gewünschten Mengen beigelegt.

5 Analog kann auch der Einbau längerkettiger Alkylreste, wie z.B. Ethyl, Propyl oder dgl. bzw. der Einbau von Phenylgruppen erreicht werden.

10 Eine ausreichende Vernetzung des Silikonkautschuks kann schon erreicht werden, wenn die Reste γ und δ bei der Emulsionspolymerisation miteinander reagieren, so dass die Zugabe eines externen Vernetzers entbehrlich sein kann. Jedoch kann ein vernetzendes Silan bei der zweiten Reaktionsstufe zugelegt werden, um den Vernetzungsgrad des Silikonkautschuks zu erhöhen.

15 Verzweigungen und Vernetzungen können durch Zugabe von z.B. Tetraethoxysilan oder eines Silans der Formel



wobei

20 X eine hydrolysierbare Gruppe, insbesondere ein Alkoxy- oder Halogenrest, und

y^1 ein organischer Rest ist,

erzielt werden.

25 Bevorzugte Silane $y^1\text{-SiX}_3$ sind Methyltrimethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan.

30 Der Gelgehalt wird bei 25°C in Aceton bestimmt (vgl. DE-AS 2 521 288, SP. 6, Z. 17 bis 37). Er beträgt bei den erfindungsgemäßen Silikonkautschuken mindestens 70 %, vorzugsweise 73 bis 98 Gew.-%.

Gepfropfte Silikonkautschuke B können durch radikalische Pfropfpolymerisation, beispielsweise analog DE-PS 2 421 288, hergestellt werden.

5 Zur Herstellung des gepfropften Silikonkautschuks in der dritten Stufe können die Pfropfmonomeren in Anwesenheit des Silikonkautschuks radikalisch pfropfpolymerisiert werden, insbesondere bei 40 bis 90°C. Die Pfropfpolymerisation kann in Suspension, Dispersion oder Emulsion durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Emulsionspolymerisation. Diese Pfropfpolymerisation wird mit Radikalinitiatoren durchgeführt (z.B. Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden, Persulfaten, Perphosphaten) und gegebenenfalls unter
10 Einsatz von anionischen Emulgatoren, z.B. Carboxoniumsalzen, Sulfonsäuresalzen oder organischen Sulfaten. Dabei bilden sich Pfropfpolymerisate mit hohen Pfropfausbeuten, d.h. ein großer Anteil des Polymerisates der Pfropfmonomeren wird an den Silikonkautschuk chemisch gebunden. Der Silikonkautschuk besitzt pfropfaktive
15 Reste, so dass besondere Maßnahmen für starke Pfropfung überflüssig sind.

Die gepfropften Silikonkautschuke können durch Pfropfpolymerisation von 5 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen eines Vinylmonomeren oder eines Vinylmonomerengemisches auf 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teile Silikonkautschuk hergestellt werden.
20

Ein besonders bevorzugtes Vinylmonomeres ist Styrol oder Methylmethacrylat. Geeignete Vinylmonomermischungen bestehen aus 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol (oder anderen Alkyl- oder Halogen-kernsubstituierten Styrolen) oder
25 Methylmethacrylat einerseits und aus 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure-C₁-C₁₈-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₁₆-alkylester, Maleinsäureanhydrid oder substituierten Maleinimiden andererseits. Als weitere Vinylmonomere können zusätzlich in kleineren Mengen Acrylsäureester von primären oder sekundären aliphatischen C₂-C₁₀-Alkoholen, vorzugsweise n-Butylacrylat oder
30 Acryl- oder Methylacrylsäureester des tert.-Butanols, vorzugsweise t-Butylacrylat, anwesend sein. Ein besonders bevorzugtes Monomerengemisch ist 30 bis

40 Gew.-Teile α -Methylstyrol, 52 bis 62 Gew.-Teile Methylmethacrylat und 4 bis 14 Gew.-Teile Acrylnitril.

5 Die so gepfropften Silikonkautschuke können in bekannter Weise aufgearbeitet werden, z.B. durch Koagulation der Latices mit Elektrolyten (Salzen, Säuren oder Gemischen davon) und anschließende Reinigung und Trocknung.

10 Bei der Herstellung der gepfropften Silikonkautschuke bilden sich im allgemeinen neben dem eigentlichen Pfropfcopolymerisat in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die Pfropfhülle bildenden Pfropfmonomeren. Hier ist gepfropfter Silikonkautschuk das durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart des Silikonkautschuks erhaltene Produkt, genau genommen also im allgemeinen ein Gemisch aus Pfropfcopolymerisat und freiem (Co-)Polymerisat der Pfropfmonomeren bezeichnet.

15 Pfropfpolymerisate auf Acrylatbasis sind vorzugsweise aus

- 20 (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und
- (b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfpolymerisat mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren (vgl. B.1) als Pfropfmonomere.

25 Die Acrylatkautschuke (a) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-

30 C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

5 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

10 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

15 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Kautschukgrundlage.

20 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Kautschukgrundlage zu beschränken.

25 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Die Polymerisate auf Acrylatbasis sind allgemein bekannt, lassen sich nach bekannter Verfahren herstellen (z.B. EP-A 244 857) bzw. sind käufliche Produkte.

5 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

10 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

15 Als EP(D)M-Pfropfgrundlage wird mindestens ein Ethylen und Propylen enthaltendes Copolymerisat oder Terpolymerisat mit einer nur geringen Anzahl von Doppelbindungen eingesetzt (vgl. EP-A 163 411, EP-A 244 857).

20 Als EP(D)M-Kautschuke werden solche verwendet, die eine Glas temperatur im Bereich von -60 bis -40°C aufweisen. Die Kautschuke haben nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen, d.h. weniger als 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome, insbesondere 3 bis 10 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome. Beispiele für solche Kautschuke sind aus Ethylen-Propylen bestehende Copolymerisate, sowie Ethylen-Propylen-Terpolymerisate. Letztere werden durch Polymerisation von mindestens 30 Gew.-% Ethylen, mindestens 30 Gew.-% Propylen und 0,5 bis 15 Gew.-% einer nichtkonjugierten diolefinischen Komponente hergestellt. Als Terkomponente
25 werden in der Regel Diolefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, wie 5-Ethylidenbornen, Dicyclopentadien, 2,2,1-Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien angewendet. Ferner sind geeignet Polyalkylenamere wie Polypentenamer, Polyoctenamer, Polydodecanamer oder Gemische dieser Stoffe. Ferner kommen auch teilhydrierte Polybutadienkautschuke in Betracht, bei denen mindestens 70 % Restdoppelbindungen hydriert sind. Von den vorstehend genannten Kautschuken werden
30 insbesondere die Ethylen-Propylen-Copolymerisate sowie die Ethylen-Propylen-Ter-

polymerisate (EPDM-Kautschuke) angewendet. In der Regel haben EPDM-Kautschuke eine Mooney-Viskosität ML_{1-4} (100°C) von 25 bis 120. Sie sind im Handel erhältlich.

- 5 Die Herstellung des Pfropfpolymerisats auf EP(D)M-Basis kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Vorzugsweise wird eine Lösung des EP(D)M-Elastomeren (Kautschuks) in dem Monomergemisch und (gegebenenfalls) indifferenten Lösungsmitteln hergestellt und durch Radikalstarter, wie Azoverbindungen oder Peroxide bei höheren Temperaturen die Pfropfreaktion durchgeführt. Beispielfhaft
10 seien die Verfahren der DE-AS 23 02 014 und DE-OS 25 33 991 genannt. Es ist auch möglich wie US-PS 4 202 948 beschrieben in Suspension zu arbeiten.

Komponente C

- 15 Die Komponente C umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile),
20 (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kern-
25 substituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

- C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte
30 Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat)

und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

5 Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

10 Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

15 (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C.1 bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

20 Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

25 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

30

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

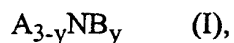
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

- 5 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

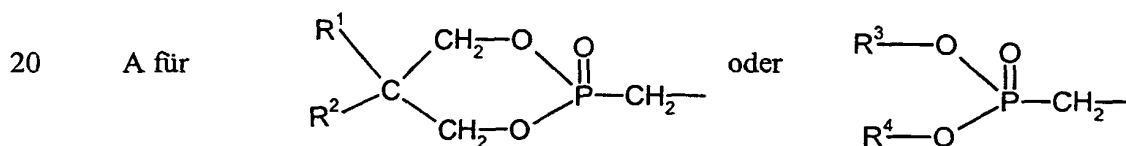
- 10 Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

- 15 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel wenigstens eine Phosphonataminverbindung der Formel (I)



in welcher



steht,

wobei

- 25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sowie B und y die oben angegebene Bedeutung haben.

B steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch

C₁-C₄-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

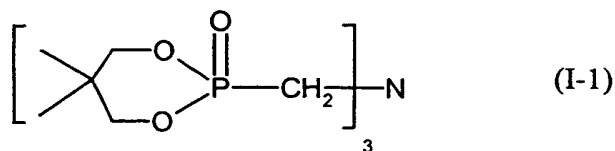
Alkyl in R¹, R², R³ und R⁴ steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert. Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Substituiertes Alkyl in R¹, R², R³ und R⁴ steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

R³ und R⁴ bilden zusammen mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

C₆-C₁₀-Aryl steht in R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2''-trioxid der Formel (I-1)



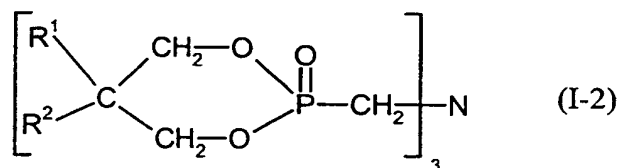
(Versuchsprodukt XPM 1000 Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)

1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P₂-dioxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P₂-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-di-

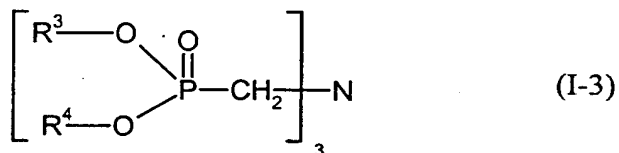
oxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dichloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

10 Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (I-2) oder I-3)



15



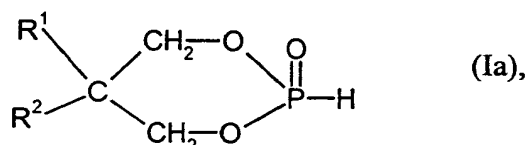
wobei

20 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-2), (I-1). Besonders bevorzugt sind auch die oben genannten Einzelverbindungen.

25 Die Verbindungen der Formel (I) können nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

- 5 a) PCl_3 wird zu einer Mischung von 1,3-Diol-Derivaten, Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von 10-60°C zugegeben. Man erhält dabei ein 5,5-disubstituiertes 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid der Formel (Ia)



wobei R_1 und R_2 die oben genannte Bedeutung haben,

- 10 b) nach Reinigung wird das 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid in Paraformaldehyd mit einem Amin $\text{B}_y\text{NH}_{3-y}$, wobei B und y die oben genannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht,
- 15 c) nach erneuter Reinigung und Trocknung wird das Phosphonatamin der Formel (I) erhalten.

Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsverfahrens kann aus US-Patentschrift 5 844 028 entnommen werden.

20

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen (Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten

25

Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, 5 Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

10 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien 15 zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 20 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pfropfpolymerisate eingesetzt.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind die fluorierten Polyolefine 25 E:

E.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingemisch als Emulsion mit mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird oder 30

E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, im allgemeinen bei Temperaturen von 208°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenknetzer, Extruder oder Doppelwellenschnecken, compoundiert wird.

Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind koagulierte Mischungen mit einem Pffropfpolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus Pffropfpolymerisat und Komponente E wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente A, B und C enthält nicht den Anteil des Pffropfpolymerisats, Vinyl(co)polymerisat bzw. Polycarbonat für die koagulierte Mischung gemäß E.1) und E.2).

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B bzw. (Co)polymerisat zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40, vorzugsweise 90:10 bis 50:50. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugs-

weise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C getrocknet werden.

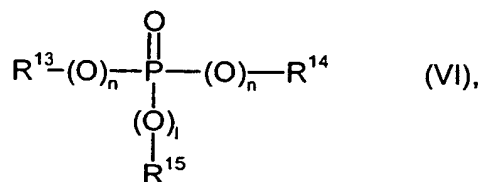
5 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel
15 organische Phosphorverbindungen wie Triphenylphosphat oder m-Phenylen-bis-(diphenylphosphat), organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid,
20 Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliciumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Weiterhin sind als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen der Formel (VI) geeignet,



25

in der

R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes C₆-C₃₀-Aryl, und

5

"n" und "l" unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

10

Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Seiten 301 ff, 1979 und EP-A 345 522). Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356 beschrieben.

15

Gegebenenfalls halogenierte C₁-C₈-Alkylreste gemäß (VI) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chlor-ethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

20

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C₅-oder C₆-Cycloalkyle gemäß (VI) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte C₅- oder C₆-Cycloalkyle, also z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl und vollchloriertes Cyclohexyl.

25

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte und/oder aralkylierte C₆-C₃₀-Arylreste gemäß (VI) sind gegebenenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl, Pentabromphenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

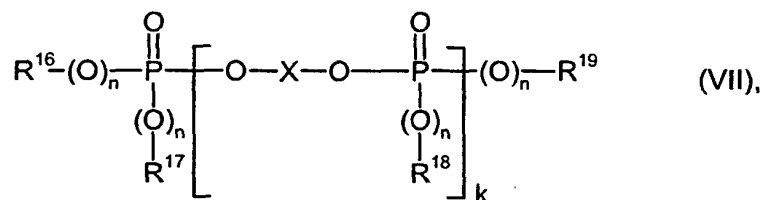
30

Bevorzugt stehen R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl oder Naphthyl. Besonders bevorzugt stehen R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Phenyl.

Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen gemäß Formel (VI) sind z.B. Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid, Methanphosphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäuredipentylester und Phenylphosphonsäurediethylester.

Geeignete Flammenschutzmittel sind auch dimere und oligomere Phosphate, wie beispielsweise in der EP-A-0 363 608 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) enthalten,



In der Formel stehen R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹, unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl.

Bevorzugt stehen R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl. Die aromatischen Gruppen R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (VII) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der

Formel (III) ab. Besonders bevorzugt sind Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierte oder bromierte Derivaten.

5 n in der Formel (VII) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

 k steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 , besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

10 Einsetzbar sind auch Mischungen aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (VI) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen wie in EP-A-363 608 beschrieben sowie
15 Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

 Monophosphorverbindungen der Formel (VI) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat,
20 Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

25 Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (VII) weisen durchschnittliche k-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

 Die genannten Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-363 608, EP-A-
30 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Hou-

ben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Blends eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit.

Die Blends der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Bends beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 5 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für
10 Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

- Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch
15 Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Blends zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen
20 Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

10

B.1 Silikonpfropfkautschuk**1. Herstellung der Silikonkautschuk-Emulsion**

- 15 38,4 Gew.-Teile Octamethylcyclotetrasiloxan, 1,2 Gew.-Teile Tetramethyl-
tetraethylcyclotetrasiloxan und 1 Gew.-Teil Mercaptopropylmethyldimeth-
oxysilan werden miteinander verrührt. 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfon-
säure werden zugefügt, anschließend 58,4 Gew.-Teile Wasser innerhalb einer
Stunde zugegeben. Dabei wird intensiv gerührt. Die Voremulsion wird mit
20 Hilfe einer Hochdruckemulguiermaschine zweimal bei 200 bar homogenisiert.
Man gibt weitere 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure hinzu. Die
Emulsion wird 2 Stunden bei 85°C und anschließend 36 Stunden bei 20°C
gerührt. Neutralisiert wird mit Hilfe von 5n-NaOH. Es resultiert eine stabile
25 Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 36 Gew.-%. Das Polymer besitzt
einen Gelgehalt von 82 Gew.-%, gemessen in Toluol; der mittlere Teilchen-
durchmesser d_{50} beträgt 300 nm.

2. Herstellung des gepfropften Silikonkautschuks

In einem Reaktor werden vorgelegt:

5 2107 Gew.-Teile Latex gemäß 1) und
 1073 Gew.-Teile Wasser.

10 Nach Initiierung mit einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat
 in 195 Gew.-Teilen Wasser bei 65°C werden jeweils folgende Lösungen zur
 Herstellung des Pfropfkautschukes innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig
 eingespeist:

 Lösung 1: 540 Gew.-Teile Styrol und
 210 Gew.-Teile Acrylnitril;

15 Lösung 2: 375 Gew.-Teile Wasser und
 15 Gew.-Teile Natriumsalz von C₁₄-C₁₈-Alkylsulfonsäuren.

20 Anschließend wird jeweils innerhalb von 6 Stunden bei 65°C auspolymeri-
 siert. Es resultiert ein Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-%.

 Nach Koagulation mit einer wässrigen Magnesiumchlorid/Essigsäurelösung,
 Filtration und Trocknung im Vakuum werden die Pfropfpolymerisate in Form
 weißer Pulver erhalten.

25 B.2 Acrylatpfropfkautschuk

 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisates aus Styrol und
 Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen ver-
 netzten Polyacrylatkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$)
30 hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

B.3 EPDM-Pfropfkautschuk

Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 50 Gew.-Teile vernetzten EPDM-Kautschuk der Fa. Uniroyal Chemical Company, Handelsname Royaltuf 372 P20.

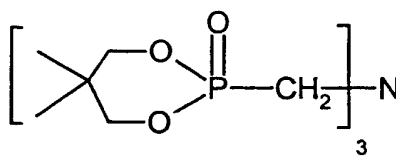
B.4 Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Phosphonatamin der Formel



(XPM 1000 Entwicklungsprodukt Fa. Solutia Inc., St. Louis, Mo.)

Komponente E

Batch SAN/Teflon im Gewichtsverhältnis 1:1: Blendex 446, General Electric, N.Y., USA.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

- 5 Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

Das Spannungsrissverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine
10 Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrissverhalten wird über die Rissbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

15

Die MVR-Messung (240/5) [cm³/10 min] erfolgt nach ISO 1133.

Die Messung der Viskosität erfolgt nach DIN 54 811.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, zeichnen sich die erfindungsgemäßen
20 Formmassen durch eine günstige Eigenschaftskombination aus Flammenschutz und mechanischen Eigenschaften aus. Überraschenderweise werden durch die gegenüber dem Stand der Technik (Dienkautschuk) geänderten Kautschukgrundlagen Kerbschlagzähigkeit und ESC-Verhalten, das ein Maß für die Chemikalienbeständigkeit ist, entscheidend verbessert. In der Spannungsrissbeständigkeit widerstehen die
25 erfindungsgemäßen Formmassen einem Bruch wesentlich länger, was für kritische Anwendungen (Teile mit komplizierten Geometrien) wichtig ist.

Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

Beispiele	1	2	3	4 Vergleich
Komponenten (Gew.-Teile)				
A	67,60	67,60	67,60	67,60
B.1	10,50	-	-	-
B.2	-	10,50	-	-
B.3	-	-	10,50	-
B.4	-	-	-	10,50
C	8,80	8,80	8,80	8,80
D	11,90	11,90	11,90	11,90
E	0,8	0,8	0,8	0,8
Entformungsmittel	0,4	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften				
Vicat B120 (ISO 306) (°C)	116	116	116	116
ESC-Verhalten				
Bruch bei ϵ_x (%)	AL* 2,4 (10 min)	2,4 (5 min)	2,4 (5 min)	2,0 (5 min)
UL 94V 3,2 mm	V-0	V-0	V-0	V-0
MVR [cm ³ /10 min]	12,8	25,0	15,0	12,2
Viskositätsfunktion				
260°C/1500s ⁻¹	116,7	94,1	90,3	117,4

*AL = angelöst

Patentansprüche

1. Blends enthaltend

5

A) Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,

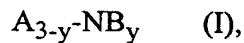
B) mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuk als Pfropfgrundlage,

10

C) gegebenenfalls mindestens ein thermoplastisches Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten und Polyalkylenterephthalaten und

15

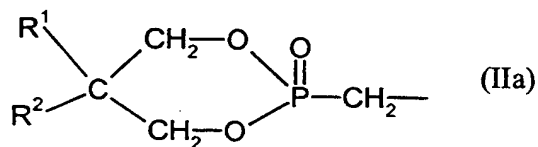
D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile (bezogen auf die Gesamtmischung) Phosphonatamin der allgemeinen Formel (I)



20

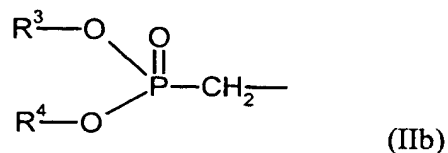
in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



25

oder (IIb)



steht,

5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, stehen,

10 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl stehen oder

R^3 und R^4 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C_3 - C_{10} -Alkylen stehen,

15 y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

 B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C_2 - C_8 -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl steht.

20

2. Blends gemäß Anspruch 1, enthaltend
 40 - 99 Gew.-Teile Komponente A,
 0,5 - 60 Gew.-Teile Komponente B,
 0 - 45 Gew.-Teile Komponente C,
25 0,1 - 25 Gew.-Teile Komponente D, und
 0 - 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

3. Blends gemäß Anspruch 1 bis 2, enthaltend 2 bis 20 Gew.-Teile D.

30 4. Blends gemäß Anspruch 1 bis 3, wobei Komponente B) ausgewählt ist aus einem oder mehreren Pfropfpolymerisaten von

- B.1 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- 5 B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $<10^{\circ}\text{C}$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken.
5. Blends gemäß Anspruch 4, wobei Vinylmonomere B.1 ausgewählt sind aus:
- 10 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
- B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
- 15 6. Blends gemäß Anspruch 5, wobei
- B.1.1 ausgewählt ist aus Styrol, α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder Mischungen hieraus und
- 20 B.1.2 ausgewählt ist aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid oder Methylmethacrylat oder Mischungen hieraus.
7. Blends gemäß Anspruch 1 bis 6, wobei Komponente C.1 Vinyl(co)polymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.
- 25 8. Blends nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend Phosphonatamine ausgewählt aus der Gruppe 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinanmethan)amino-2,2',2''-trioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methan-
- 30

amin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P,2-dioxid.

15

9. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

20

10. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend ein Flammenschutzmittel, welches verschieden von Komponente D ist.

25

11. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Komponenten A bis E und gegebenenfalls Additive vermischt und schmelzcompoundiert.

12. Verwendung der Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern.

30

13. Formkörper bzw. Formteile, erhältlich aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 11.

14. Gehäuseteile gemäß Anspruch 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1 December 1998 (1998-12-01) cited in the application claims 1,6	1,8
A	US 5 276 066 A (PAULIK FRANK E ET AL) 4 January 1994 (1994-01-04) cited in the application claims 1-7	1,8
A	FR 2 350 353 A (VELSICOL CHEMICAL CORP) 2 December 1977 (1977-12-02) & US 4 054 544 A 18 October 1977 (1977-10-18) cited in the application claims 1-10	1,8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2000

Date of mailing of the international search report

01/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08162

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1 March 1995 (1995-03-01) cited in the application claims 1-10 ---	1-14
P,A	DE 198 28 539 A (BAYER AG) 30 December 1999 (1999-12-30) claims 1-12 -----	1-7,9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5844028	A	01-12-1998	NONE	
US 5276066	A	04-01-1994	AT 183747 T CA 2108697 A DE 69326109 D DE 69326109 T DK 594553 T EP 0594553 A ES 2137247 T JP 6228178 A KR 151600 B	15-09-1999 21-04-1994 30-09-1999 30-03-2000 27-03-2000 27-04-1994 16-12-1999 16-08-1994 15-10-1998
FR 2350353	A	02-12-1977	US 4054544 A BE 854261 A CA 1092140 A DE 2719738 A GB 1540958 A IT 1104774 B JP 1176005 C JP 53002423 A JP 57048075 B NL 7704713 A SE 7705138 A	18-10-1977 04-11-1977 23-12-1980 10-11-1977 21-02-1979 28-10-1985 14-11-1983 11-01-1978 14-10-1982 08-11-1977 06-11-1977
EP 0640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A DE 59408980 D ES 2136040 T JP 7082466 A US RE36902 E US 5672645 A	02-03-1995 13-01-2000 16-11-1999 28-03-1995 03-10-2000 30-09-1997
DE 19828539	A	30-12-1999	AU 4512399 A WO 0000030 A	17-01-2000 06-01-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08L69/00 C08K5/5353 C08K5/5357

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 844 028 A (PAULIK FRANK E) 1. Dezember 1998 (1998-12-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6 ---	1,8
A	US 5 276 066 A (PAULIK FRANK E ET AL) 4. Januar 1994 (1994-01-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7 ---	1,8
A	FR 2 350 353 A (VELSICOL CHEMICAL CORP) 2. Dezember 1977 (1977-12-02) & US 4 054 544 A 18. Oktober 1977 (1977-10-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10 --- -/--	1,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 640 655 A (BAYER AG) 1. März 1995 (1995-03-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	1-14
P,A	DE 198 28 539 A (BAYER AG) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Ansprüche 1-12	1-7,9-14

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5844028	A	01-12-1998	KEINE		
US 5276066	A	04-01-1994	AT	183747 T	15-09-1999
			CA	2108697 A	21-04-1994
			DE	69326109 D	30-09-1999
			DE	69326109 T	30-03-2000
			DK	594553 T	27-03-2000
			EP	0594553 A	27-04-1994
			ES	2137247 T	16-12-1999
			JP	6228178 A	16-08-1994
			KR	151600 B	15-10-1998
FR 2350353	A	02-12-1977	US	4054544 A	18-10-1977
			BE	854261 A	04-11-1977
			CA	1092140 A	23-12-1980
			DE	2719738 A	10-11-1977
			GB	1540958 A	21-02-1979
			IT	1104774 B	28-10-1985
			JP	1176005 C	14-11-1983
			JP	53002423 A	11-01-1978
			JP	57048075 B	14-10-1982
			NL	7704713 A	08-11-1977
			SE	7705138 A	06-11-1977
EP 0640655	A	01-03-1995	DE	4328656 A	02-03-1995
			DE	59408980 D	13-01-2000
			ES	2136040 T	16-11-1999
			JP	7082466 A	28-03-1995
			US	RE36902 E	03-10-2000
			US	5672645 A	30-09-1997
DE 19828539	A	30-12-1999	AU	4512399 A	17-01-2000
			WO	0000030 A	06-01-2000



1
2
3

4
5
6